

Rec'd PCT/PTO 04 FEB 2005

PCT/EP 03/08780

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

103 525894

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP03/08780  
Lumicon AG & Co. KG  
u. Z.: 65384 PCT

REC'D 20 OCT 2003

WIPO

PCT

# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

103 08 905.5

**Anmeldetag:**

28. Februar 2003

**Anmelder/Inhaber:**

OMG AG & Co KG, Hanau/DE

**Bezeichnung:**

Neue Nickel-, Palladium- und Platin-Carbenkomplexe,  
ihre Herstellung und Verwendung in katalytischen  
Reaktionen

**IPC:**

C 07 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stanschus

27. Feb. 2003

## Neue Nickel-, Palladium- und Platin-Carbenkomplexe, ihre Herstellung und Verwendung in katalytischen Reaktionen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Nickel-, Palladium- und Platin-Carbenkomplexe, ihre Herstellung und Verwendung in katalytischen Reaktionen.

- 10 Mehr als 80% der industriell produzierten Chemikalien werden durch katalytische Prozesse hergestellt. Katalytische Prozesse sind i. a. ökonomischer und umweltfreundlicher als entsprechende stöchiometrische organische Reaktionen. Als homogene Katalysatoren werden dabei neben Säuren und Basen insbesondere Komplexverbindungen der Edelmetalle eingesetzt. Auch Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe finden als homogene
- 15 Katalysatoren in zahlreichen industriellen Prozessen und in der organischen Synthese im Labormaßstab Verwendung. Ein wichtiges Beispiel ist die Veredelung von Aryl-X-Verbindungen ( $X = \text{Halogen, OTf, N}_2^+, \text{OMs, C(O)Cl}$  etc.). Insbesondere Brom- und Chloraromaten sind vielfältig nutzbare Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z.B. als Vorprodukte für die
- 20 Herstellung von Agrointermediaten, Pharmazeutika, Farbstoffen, Werkstoffen etc. Daneben sind Nickel- und Palladiumkatalysatoren häufig angewandte Katalysatoren zur Funktionalisierung von Halogenaromaten oder Vinylhalogeniden zu aromatischen Olefinen bzw. Dienen (Heck-Reaktion, Stille-Reaktion), Biarylen (Suzuki-Reaktion, Stille-Reaktion, Kumada-Reaktion, Negishi-Reaktion), Alkinen (Sonogashira-Reaktion), Carbonsäurederivaten
- 25 (Heck-Carbonylierung), Aminen (Buchwald-Hartwig-Reaktion).

- Die für Olefinierungen, Alkinylierungen, Carbonylierungen, Arylierungen, Aminierungen und ähnliche Reaktionen von Aryl-X-Verbindungen
- 30 beschriebenen Katalysatorsysteme weisen häufig nur mit nichtökonomischen Ausgangsmaterialien wie Iodaromaten und aktivierten Bromaromaten befriedigende katalytische Wechselzahlen (turnover number = TON) auf.

Dagegen müssen bei deaktivierten Bromaromaten und insbesondere bei Chloraromaten generell große Mengen an Katalysator zugesetzt werden, um technisch nutzbare Ausbeuten ( $> 90\%$ ) zu erzielen. Aufgrund der Komplexität der Reaktionsgemische ist zudem kein einfaches Katalysatorrecycling möglich, so dass auch die Rückführung des Katalysators hohe Kosten verursacht, die in der Regel einer technischen Realisierung entgegenstehen. Darüber hinaus ist es besonders bei der Herstellung von Wirkstoffen bzw. Wirkstoffvorprodukten unerwünscht, mit großen Mengen an Katalysator zu arbeiten, da diesem Fall die Gefahr besteht, dass Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben. Neuere Katalysatorsysteme basieren auf cyclopalladierten Phosphanen (W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844) oder Gemischen von sterisch anspruchsvollen Arylphosphanen (J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2413) bzw. Tri-tert. butylphosphan (A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3387) mit Palladiumsalzen oder Palladiumkomplexen.

Kostengünstige Chloraromaten sind jedoch auch mit solchen Katalysatoren nicht immer technisch befriedigend mittels oben beschriebener Reaktionen zu derivatisieren. Die Katalysatorproduktivitäten (ausgedrückt als TON) liegen für die genannten Reaktionen typischerweise unter 10.000, und die Katalysatoraktivitäten (turnover frequency = TOF) bei unter  $1.000 \text{ h}^{-1}$ . Somit müssen für das Erreichen von hohen Ausbeuten vergleichsweise hohe Mengen des teuren Katalysators eingesetzt werden. Daher sind trotz aller Weiterentwicklungen der Katalysatoren in den letzten Jahren bis dato nur wenige industrielle Umsetzungen der Arylierung, Carbonylierung, Olefinierung etc. von Chloraromaten bekannt geworden.

Ein wichtiges Beispiel für die industrielle Verwendung von Platinkatalysatoren ist die Hydrosilylierung, z.B. bei der Herstellung von Organosilanen oder bei der Vernetzung von Siliconkautschuk. Auch bei solchen Reaktionen ist natürlich die

Produktivität und die Reaktivität des Katalysators ein erheblicher Faktor für dessen industrielle Anwendbarkeit.

Die aktiven Palladiumkatalysatoren, die gewöhnlich im Rahmen der Aktivierung und weiteren Veredelung von Aryl-X-Verbindungen verwendet werden, sind Palladium(0)-Komplexe. Ähnlich verhält sich die Situation bei Nickelkatalysatoren. Platinkatalysatoren, die bei der Hydrosilylierung eingesetzt werden, sind sowohl Platin(IV), Platin(II) als auch Platin(0)-Komplexe, wobei insbesondere die Platin(0)-Komplexe eine hohe Aktivität besitzen und weite Verbreitung gefunden haben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe bereitzustellen, die auch bei Reaktionen technischen Maßstabs direkt als Katalysatoren eingesetzt werden können. Dabei sollen die erfindungsgemäßen Komplexe aufgrund ihrer Struktur aktive und produktive Katalysatorsysteme liefern, die über einen möglichst breiten Temperatur- und Druckbereich stabil sind. Die Komplexe sollen weiter mit vertretbarem Aufwand aus verfügbaren Ausgangsverbindungen herzustellen sein und in ihrer Handhabung keine Probleme bereiten, die ihrem Einsatz in industriellen Verfahren entgegenstehen könnten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch neue Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe der Formel (I),

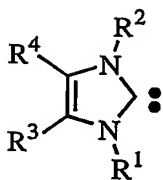


wobei

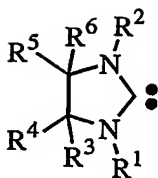
M für ein Nickel-, Palladium- oder Platinatom,

$L^1$  für einen Liganden mit mindestens einer elektronenarmen olefinischen Doppelbindung und

$L^2$  für einen monodentaten Carbenliganden der Formel (II) oder (III) steht,



(II)



(III)

in denen

- 5  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen Alkylrest, Arylrest oder Heteroarylrest darstellen, die gegebenenfalls substituiert sein können,

- und die Reste  $R^3$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoff- oder Halogenatom,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-SO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-NH-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-N((C_1-C_8)Alkyl)_2$ ,  $-NHCO-(C_4-C_4)Alkyl$ ,  $-CF_3$ ,  $-COO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-NHCOH$ ,  $-NHCOO-(C_1-C_4)Alkyl$ ,  $-CO-Phenyl$ ,  $-COO-Phenyl$ ,  $-CH=CH-CO_2-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-CH=CHCO_2H$ ,  $-PO(Phenyl)_2$ ,  $-PO((C_1-C_8)Alkyl)_2$ , einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, oder
- 10  
15 einem gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, oder mindestens zwei der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Ring bilden.

- Soweit nicht gesondert angegeben, umfasst ein Alkylrest im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, tert-Butyl- oder Hexylgruppe. Er kann linear oder verzweigt sein oder eine cyclische Struktur, wie z.B. einen Cyclohexyl- oder Adamantylrest, bilden. Ein substituiertes Alkylrest trägt einen
- 20  
25 oder mehrere Substituenten, die unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt werden aus  $-O-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-O-CO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-OPhenyl$ ,  $-Phenyl$ , einem Halogenatom,  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-SO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-N((C_1-C_8)Alkyl)_2$ ,

-NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CF<sub>3</sub>, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CONH<sub>2</sub>, -CO--(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -CH=CH-CO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CH=CHCO<sub>2</sub>H, -PO(Phenyl)<sub>2</sub> und -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>.

- 5 Bevorzugt kann ein substituierter Alkylrest bis zu 8, besonders bevorzugt 1,2,3 4 oder 5 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen.

- Soweit nicht gesondert angegeben, umfasst ein Arylrest im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt 6 bis 14, besonders bevorzugt 6 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 6 Kohlenstoffatome, wie z.B. eine Phenyl-, Naphtyl oder eine Anthrylgruppe. Ein substituierter Arylrest trägt einen oder mehrere Substituenten, die unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt werden können aus
- 10 -(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -OCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)Aryl, einem Halogenatom, -OH, -NO<sub>2</sub>, -Si((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>,
- 15 -CN, -COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -N-((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -SO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -CF<sub>3</sub>, -NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CONH<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -COO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -CH=CH-CO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CH=CHCO<sub>2</sub>H, -P(Phenyl)<sub>2</sub>, -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO(Phenyl)<sub>2</sub>, -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> und -PO(O-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>.
- 20

Bevorzugt kann ein Arylrest bis zu 8, besonders bevorzugt 1,2,3 4 oder 5 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen.

- 25 Soweit nicht gesondert angegeben, ist ein Heteroarylrest im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ein fünf-, sechs- oder siebengliedriger Ring der neben Kohlenstoff ein oder mehrere, beispielsweise 2 oder 3, Heteroatome umfasst, die vorzugsweise aus Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen ausgewählt sind, wie z.B. eine Pyrrolidinyl-, Imidazolidinyl-,
- 30 Pyrazolidinyl-, Piperidyl-, Tetrahydrofuryl-, Tetrahydropyryl- oder Piperazinylgruppe. Ein substituierter Heteroarylrest einen oder mehrere

Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -OCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)  
 Aryl, einem Halogenatom, -OH, -NO<sub>2</sub>, -Si((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH,  
 -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -N-((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>,  
 5 -SO<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -SO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -SO-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -CF<sub>3</sub>, -NHCO-(C<sub>1</sub>-  
 C<sub>4</sub>)Alkyl, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CONH<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -COO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl,  
 -CH=CH-CO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CH=CHCO<sub>2</sub>H, -P(Phenyl)<sub>2</sub>, -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>,  
 -PO(Phenyl)<sub>2</sub>, -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> und -PO(O-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>

10

Bevorzugt kann ein Heteroarylrest 1,2,3 4 oder 5 gleiche oder verschiedene  
 Substituenten tragen. An den Hetroarylrest können auch weitere aromatische,  
 heteroaromatische oder/und aliphatische Ringe ankondensiert sein.

15 Als Halogenatome finden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt  
 Chlor- oder Fluoratome Verwendung.

Bevorzugte als Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind ein Alkylrest, gegebenenfalls substituiert  
 mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl-, -O-  
 20 CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -OPhenyl, -Phenyl, -Cl, -F, -OH, -CN, -COOH, -N((C<sub>1</sub>-  
 C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, und -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, ein Arylrest, gegebenenfalls  
 substituiert mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus -(C<sub>1</sub>-  
 C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -OCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)Aryl, -Cl, -F, -OH, -CF<sub>3</sub>,  
 -CN, -COOH, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -P(Phenyl)<sub>2</sub>, und -P((C<sub>1</sub>-  
 25 C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, und ein Heteroarylrest, gegebenenfalls substituiert mit einem oder  
 mehreren Substituenten, ausgewählt aus -(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -OCO-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)Aryl, -Cl, -F, -OH, -CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>,  
 -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -P(Phenyl)<sub>2</sub>, und -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>

30 Weiter bevorzugt sind als Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sterisch anspruchsvolle  
 Substituenten, wie Cycloalkylreste oder Arylreste, wobei als Arylreste

besonders bevorzugt Phenylreste verwendet werden, die einen, zwei oder drei Substituenten z.B. in meta- und oder para-Stellung tragen. Insbesondere bevorzugt als Reste  $R^1$  und  $R^2$  sind 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,6-Dimethylphenyl-, 1-Adamantyl-, tert-Butyl-, Cyclohexyl, o-Tolyl, 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl, und 2,6-Diisopropylphenylgruppen.

Bevorzugte Reste  $R^3$  bis  $R^6$  werden unabhängig voneinander ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, -F, -Cl, -CN, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CF<sub>3</sub>, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl-C<sub>8</sub>, -PO(Phenyl)<sub>2</sub>, -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, einem gegebenenfalls substituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, und einem gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, oder mindestens zwei der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 4-12-gliedrigen Ring.

Im Fall der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  werden besonders bevorzugte Substituenten des Alkylrests ausgewählt aus -O-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -O-CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -OPhenyl, -Phenyl, -F, -Cl, -OH, -CN, -COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CF<sub>3</sub>, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -PO(Phenyl)<sub>2</sub>, und -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugte Substituenten des Arylrests werden ausgewählt aus -(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -OCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alky)<sub>2</sub>, -NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CONH<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -CO-Phenyl, -COO-Phenyl, -COO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -P(Phenyl)<sub>2</sub>, -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO(Phenyl)<sub>2</sub>, -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, und -PO(-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugte Substituenten des Heteroarylrests werden unabhängig voneinander ausgewählt aus -(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -OCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -O-Phenyl, -Phenyl, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -CN, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alky)<sub>2</sub>, -NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -CONH<sub>2</sub>,



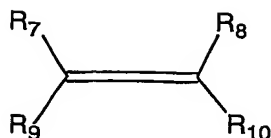
-CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl, -NHCOH, -NHCOO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, -COO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl, -P(Phenyl)<sub>2</sub>, -P((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO(Phenyl)<sub>2</sub>, -PO((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl)<sub>2</sub>, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, und -PO(-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>.

- 5 Als Liganden L<sup>2</sup> sind folgende Carbene besonders bevorzugt: 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-imidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-yliden.

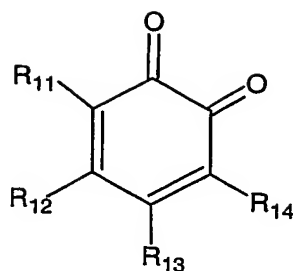
Als Zentralmetall ist in den erfindungsgemäßen Komplexen ein Metall der Oxidationsstufe 0 bevorzugt. Insbesondere ist Palladium bevorzugt.

- 15 Als Ligand mit mindestens einer elektronenarmen olefinischen Doppelbindung L<sup>1</sup> kommen elektronenarme Olefine zum Einsatz, die an der Doppelbindung elektronenziehende Substituenten tragen. Allgemein eignen sich hierfür Substituenten, deren Elektronegativität größer als die eines Wasserstoffsubstituenten ist. Verbindungen der Formel L<sup>1</sup> können an der
- 20 Doppelbindung einen, zwei, drei oder vier dieser elektronenziehenden Substituenten tragen. Bevorzugt werden als elektronenziehende Substituenten Cyanogruppen oder Carbonylreste, wie z.B. Aldehydgruppen, Ketylreste, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureesterreste, Carbonsäureamidreste, oder N-substituierte Carbonsäureamidreste, verwendet.
- 25 Verbindungen der Formel L<sup>1</sup> können eine oder mehrere, bevorzugt eine oder zwei elektronenarme olefinische Doppelbindungen aufweisen.

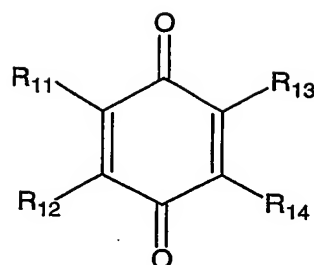
Besonders bevorzugte Liganden L<sup>1</sup> im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden durch die nachfolgenden Formeln (IV), (V) und (VI) dargestellt.



(IV)



(V)



(VI)

5

In Formel (IV) ist  $R^7$  ausgewählt aus  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}^{15}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}^{15}$ ,  $-\text{CONHR}^{15}$ , und  $-\text{CONR}^{15}\text{R}^{16}$ , wobei  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  unabhängig voneinander einen  $\text{C}_1\text{-C}_8$  Alkylrest oder  $\text{C}_2\text{-C}_8$  Alkenylrest darstellen und

$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  sind unabhängig voneinander ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem  $\text{C}_1\text{-C}_8$  Alkylrest, einem  $\text{C}_2\text{-C}_8$  Alkenylrest, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}^{15}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}^{15}$ ,  $-\text{CONHR}^{15}$ , und  $-\text{CONR}^{15}\text{R}^{16}$ , wobei  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  wie vorstehend definiert sind. Gegebenenfalls können zwei geeignete Reste  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  durch Kondensation von darin enthaltenen funktionellen Gruppen oder Ersetzen eines oder mehrerer endständiger Atome durch Einfach- oder Doppelbindungen zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen, bevorzugt 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der aromatisch oder teilweise hydriert sein kann.

In den Formeln (V) und (VI) stellen  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen  $\text{C}_1\text{-C}_8$  Alkylrest, ein Halogenatom oder  $-\text{CN}$  dar, oder jeweils zwei der Substituenten  $\text{R}^{11}$  bis  $\text{R}^{14}$  bilden zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5 bis 8-gliedrigen, bevorzugt 5- oder 6-gliedrigen Ring, der aromatisch oder teilweise hydriert sein kann.

25

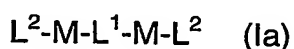
Besonders bevorzugte Liganden  $\text{L}^1$  sind Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylsäure, Methacrylsäureester, Methacrylnitril, Benzochinon, 2-Methyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-p-benzochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-

benzochinon, Naphthochinon, Anthrachinon, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, Maleinsäure, Maleinsäureester, Fumarsäure, Fumarsäureester, Metallsalze der genannten Carbonsäuren oder Tetracyanoethen zur Anwendung.

5

Neben Komplexen der Formel (I) sind auch Dimere dieser Komplexe, die über eine zusätzliche Funktionalität des Liganden  $L^1$  verknüpft sind, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie weisen die folgende Struktur (Ia) auf

10



wobei  $L^1$ ,  $L^2$  und M unabhängig voneinander wie vorstehend definiert sind, mit der Maßgabe, dass der verbrückenden Rest  $L^1$  in Formel (Ia) so ausgewählt ist, dass er mindestens zwei elektronenarme olefinische Doppelbindungen als Koordinationsstelle für ein Ni, Pt oder Pd-Atom aufweist.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Katalysatorkomplexe durch Reaktion eines Carbens oder seiner Vorstufe mit geeigneten Nickel-, Palladium- oder Platin-Komplexen. Geeignete Komplexe sind solche, deren Liganden leicht durch Carbene verdrängt werden können, z.B. Olefinkomplexe wie  $Ni(Cyclooctadien)_2$ ,  $Pd_2(Diallylether)_3$ , Alkin- oder Amin-Komplexe ( $PdMe_2(N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)). Als Edukte bevorzugt sind solche Komplexe, die (a) ein geeignetes elektronenarmes Olefin als Liganden an einem Nickel-, Palladium- oder Platinatom und (b) einen weiteren Liganden enthalten, der leicht durch ein Carben verdrängt werden kann. (z.B.  $(Cyclooctadien)Pd(Benzochinon)$ ,  $(Norbornadien)Pd(Maleinsäureanhydrid)$ ). Der Teil der Eduktkomplexe, der sich aus dem Zentralatom und dem Liganden mit elektronenarmer Doppelbindung zusammensetzt und der auch im erfindungsgemäßen Carbenkomplex noch vorhanden ist, wird im folgenden auch als Fragment  $L^1-M$  bezeichnet. Als Vorstufen von Carbenen können beispielsweise die Imidazoliumsalze in Gegenwart von Basen eingesetzt werden.

20

25

30

- Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch in situ aus einem geeigneten Precursor, wie oben beschrieben und dem Carbenliganden  $L^2$  hergestellt werden. Dazu werden beide Komponenten dem Reaktandengemisch der zu
- 5 katalysierenden Reaktion zugegeben. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch nicht bevorzugt, da hier die eigentlich aktive Katalysatorspezies erst gebildet werden muss, d. h. der Katalysator muss präformiert werden, um eine maximale Aktivität zu erreichen. Da optimale Präformierungsbedingungen und optimale Reaktionsbedingungen für die Katalysereaktion häufig nicht identisch
- 10 sind, wird das Katalysatormetall nicht immer optimal genutzt. Es ist daher vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Komplexe unter kontrollierten Bedingungen herzustellen und zu isolieren und sie erst anschließend als Katalysatoren zu verwenden. Dabei wird bevorzugt das Carben bei reduzierter Temperatur mit einer Lösung des Eduktkomplexes umgesetzt, der das Fragment  $L^1-M$  enthält.
- 15 Als Lösungsmittel eignet sich beispielsweise THF. Das entstehende Produkt kann beispielsweise durch Einengen der Lösung und Ausfällen isoliert werden. Es kann darüber hinaus mit gebräuchlichen Verfahren wie Waschen, Umkristallisieren oder Umfällen gereinigt werden.
- 20 Die neuen Komplexe werden erfindungsgemäß als Katalysatoren für organische Reaktionen eingesetzt. Typische, aber nicht einschränkende Beispiele für derartige katalytische Reaktionen sind Olefinierungen, Arylierungen, Carbonylierungen, Cyanierungen, Alkinylierungen, Etherifizierungen sowie Aminierungen von Aryl-X-Verbindungen,
- 25 Hydrosilylierungen von Olefinen oder Alkinen oder Ketonen, Carbonylierungen, Di- und Oligomerisierungen von Olefinen, Telomerisationen von Dienen Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien (Zinkreagenzien, Zinnreagenzien etc.) und andere Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen. Insbesondere haben sich die erfindungsgemäß hergestellten
- 30 Komplexe als Katalysatoren zur Herstellung von arylierten Olefinen (Heck-Reaktionen), Biarylen (Suzuki-Reaktionen), Carbonsäuren und Aminen aus

Aryl- oder Vinylhalogeniden oder anderen Aryl-X-Verbindungen, wie z.B. Aryldiazoniumsalzen, bewährt.

5 Beispielhaft zeigt sich die hohe Aktivität der erfindungsgemäßen Komplexe bei der Aktivierung von kostengünstigen, jedoch reaktionsträgen Chloraromaten.

10 Im allgemeinen wird der erfindungsgemäße Katalysator direkt ohne weitere Ligandenzusätze verwendet. In diesem Fall werden bei der Herstellung des Katalysators vorteilhafterweise stöchiometrisch entsprechende Mengen von  $L^1$ ,  $L^2$  und M eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich bei katalytischen Anwendungen einen, vorzugsweise geringen, Überschuss eines Liganden zum Übergangsmetall einzusetzen.

15 Generell ist es üblich, die erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgrund Ihrer Aktivität in sehr niedrigen Übergangsmetallkonzentrationen ( $< 0.1$  Mol-%) zu verwenden. Bevorzugt werden bei katalytischen Anwendungen Übergangsmetallkonzentrationen zwischen 1 und 0.0001 Mol-% Übergangsmetall eingesetzt.

20 Die neuen Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe sind thermisch sehr stabil. So können die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen bis über  $250^\circ\text{C}$  verwendet werden. Vorzugsweise werden die Katalysatoren bei Temperaturen von  $-20$  bis  $200^\circ\text{C}$  eingesetzt; in vielen Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von  $30$  bis  $180^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $40$  bis  $160^\circ\text{C}$ , zu  
25 arbeiten. Die Komplexe können ohne Verlust an Aktivität auch bei Druckreaktionen verwendet werden, wobei üblicherweise nur bis zu einem Druck von 100 bar gearbeitet wird, vorzugsweise jedoch im Bereich des Normaldrucks bis zu 60 bar. Besonders überraschend ist die Stabilität der erfindungsgemäßen Komplexen, da es sich bei den Metallkomplexen um  
30 unterkoordinierte Spezies handelt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren können u. a. für die Herstellung von Arylolefinen, Dienen, Biarylen, Benzoessäurederivaten, Acrylsäurederivaten, Arylalkanen, Alkinen, Aminen und Silylverbindungen eingesetzt werden. Die so hergestellten Verbindungen können unter anderem  
 5 eingesetzt werden als UV-Absorber, als Zwischenprodukte für Pharmazeutika und Agrochemikalien, als Ligandvorstufen für Metallocenkatalysatoren, als Riechstoffe, Wirkstoffe und Bausteine für Polymere.

10

### Beispiele

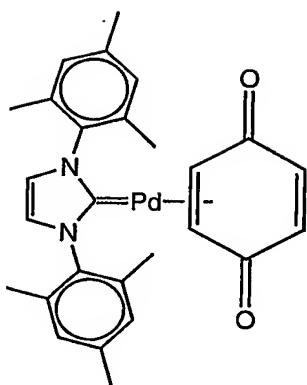
Allgemeine Vorschrift zur Synthese der erfindungsgemäßen Komplexe:

- 15 1 mmol eines Ni-, Pd- oder Pt-Komplexes mit Olefin-Fragment wird in 50 ml absolutem THF suspendiert. Die Herstellung geeigneter Eduktkomplexe wird beispielsweise in M.Hiramatsu et al., J. Organomet. Chem. 246 (1983) 203 aufgezeigt, wo insbesondere die Synthese von (Cyclooctadien)Pd(Chinon)-Komplexen beschrieben ist.
- 20 Es wird bei -78 °C langsam eine Lösung von 1 mmol Carben in 20 ml absolutem THF zugetropft. Man läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2 Stunden nach. Die Lösung wird im Vakuum bis zu einem Volumen von ca. 2 ml eingeeengt und schließlich mit 25 ml absolutem Ether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Ether  
 25 gewaschen und getrocknet. Man erhält den entsprechenden Carben-Metall-Olefin-Komplex in analysenreiner Form.

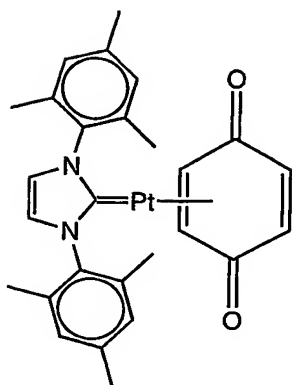
Unter entsprechender Anpassung dieser Vorschrift wurden folgende Komplexe hergestellt:

30

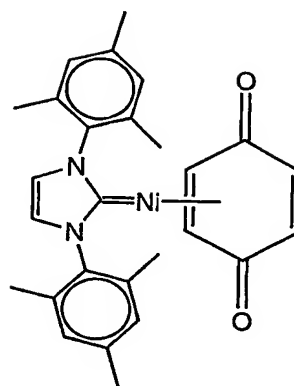
## Beispiele 1 bis 9



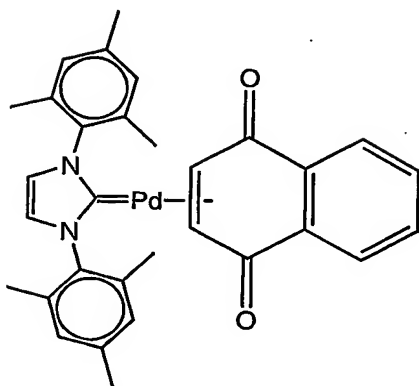
1



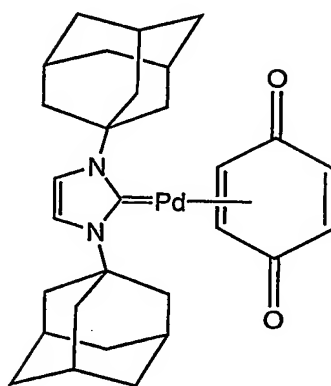
2



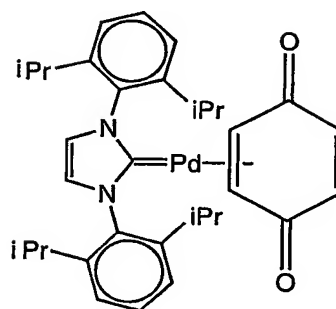
3



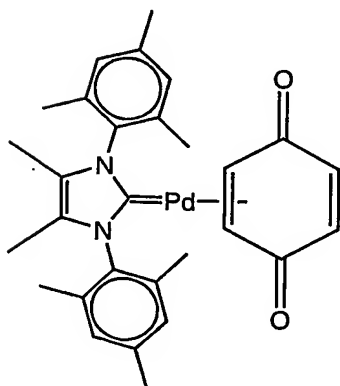
4



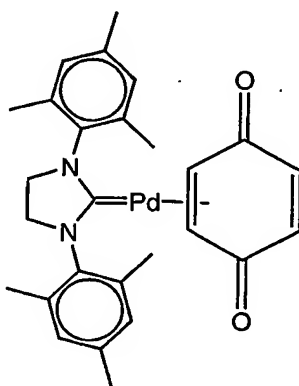
5



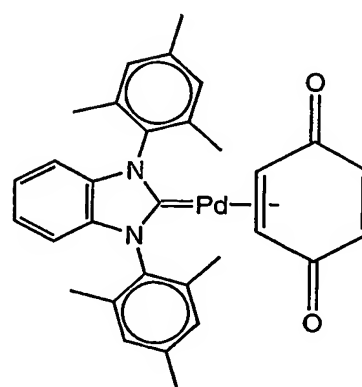
6



7



8



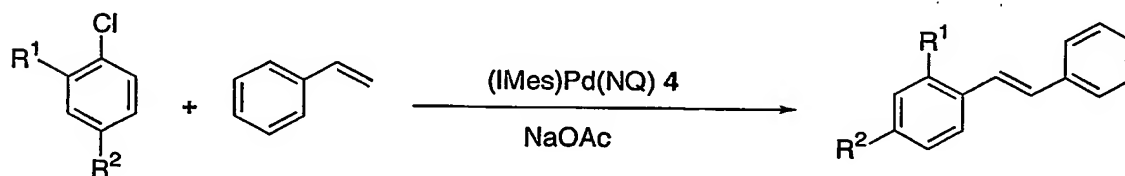
9

# Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion von Arylhalogeniden:

In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1.5 mmol Olefin, 1.2 mmol Base, eine  
 5 geeignete Menge des erfindungsgemäßen Komplexes (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 2 g einer ionischen Flüssigkeit bzw. 5 ml Dioxan gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 24 h ließ man  
 10 es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

15

## Beispiele 10 bis 26

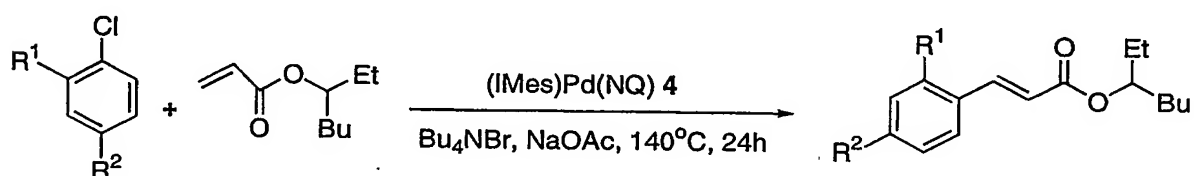


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	LM	Temp. (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
10	H	H	Bu <sub>4</sub> NBr	140	71	62
11	H	H	Bu <sub>4</sub> NBr	160	83	67
12	H	OCH <sub>3</sub>	Bu <sub>4</sub> NBr	160	63	52
13	H	NO <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> NBr	140	100	88
14	H	Me	Bu <sub>4</sub> NBr	160	65	62
15	H	CF <sub>3</sub>	Bu <sub>4</sub> NBr	140	93	84
16	CN	H	Bu <sub>4</sub> NBr	140	100	99
17	1.1. H	COCH <sub>3</sub>	Bu <sub>4</sub> NBr	140	100	97
18	1.2. H	COCH <sub>3</sub>	Et <sub>4</sub> NBr	140	100	95



19	1.3.	H	COCH <sub>3</sub>	Dioxan	140	100	98
20	1.4.	H	CF <sub>3</sub>	Dioxan	140	95	89
21	1.5.	H	OCH <sub>3</sub>	Dioxan	160	65	59
22	1.6.	F	H	Dioxan	160	87	82

LM = Lösungsmittel



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
23	CN	H	100	99
24	H	NO <sub>2</sub>	100	98
25	H	COCH <sub>3</sub>	100	99
26	H	CF <sub>3</sub>	98	90

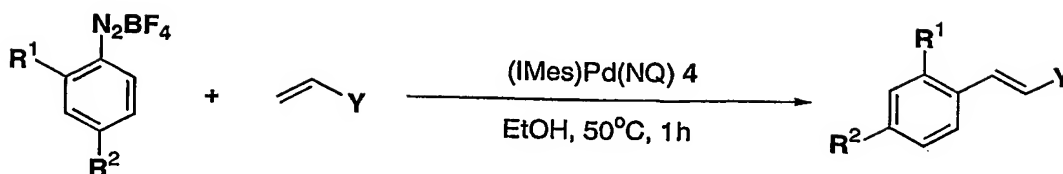
#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion von Aryldiazoniumsalzen:

10

15

Unter einer Argon-Atmosphäre wurden 1 mmol Aryldiazoniumsalz, 1.5 mmol Olefin, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Ethanol gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde auf eine geeignete Temperatur erwärmt und anschließend bei Raumtemperatur mit Ether versetzt. Die Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

## Beispiele 27 bis 31



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	1.7. Y	Ausbeute (%)
27	H	OMe	Ph	68
28	H	OMe	CO <sub>2</sub> Et	90
29	H	OMe	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Et)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	88
30	H	NEt <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Et)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	99
31	H	NO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(Et)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	96

5

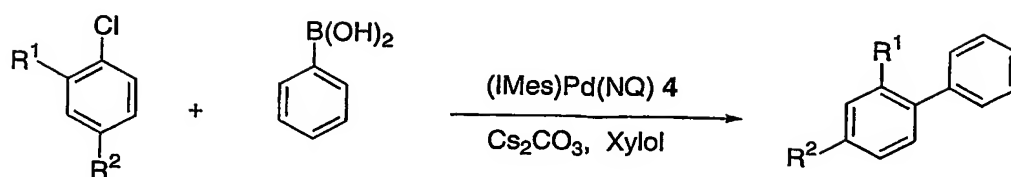
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Suzuki-Reaktion von Arylhalogeniden:

10

In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1.5 mmol Arylboronsäure, 1.5 mmol Base, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Xylol gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 20 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

15

## Beispiele 32 bis 39



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Temp (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
33	CN	H	100	100	98
34	H	NO <sub>2</sub>	100	100	87
35	H	COCH <sub>3</sub>	100	94	88
36	H	CF <sub>3</sub>	100	89	86
37	H	H	120	86	78
38	H	CH <sub>3</sub>	120	91	84
39	H	OCH <sub>3</sub>	120	73	69

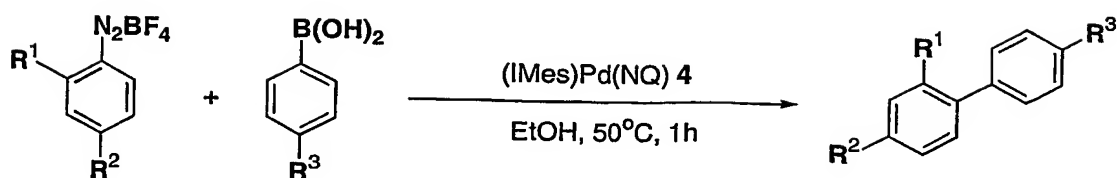
5

## Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Suzuki-Reaktion von Aryldiazoniumsalzen:

10 Unter einer Argon-Atmosphäre wurden 1 mmol Aryldiazoniumsalz, 1.2 mmol Arylboronsäure, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Ethanol gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde auf eine geeignete Temperatur erwärmt und anschließend bei Raumtemperatur mit Ether versetzt. Die Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die

15 Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

## Beispiele 40 bis 44



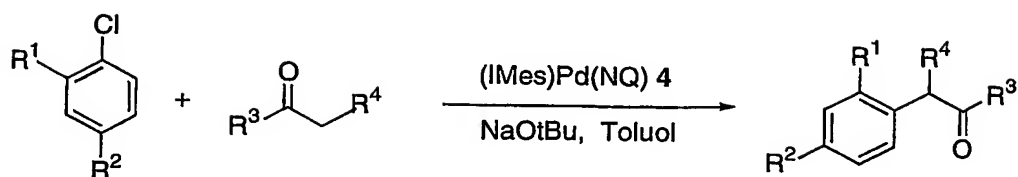
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute (%)
40	H	OMe	H	93
41	H	OMe	CF <sub>3</sub>	96
42	H	NEt <sub>2</sub>	H	95
43	H	NEt <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	89
44	H	NO <sub>2</sub>	H	94

5

## Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Keton-Arylierung:

- 10 In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1 mmol Keton, 1.5 mmol Base, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Toluol gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 24 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen.
- 15 Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

## Beispiele 45 bis 50



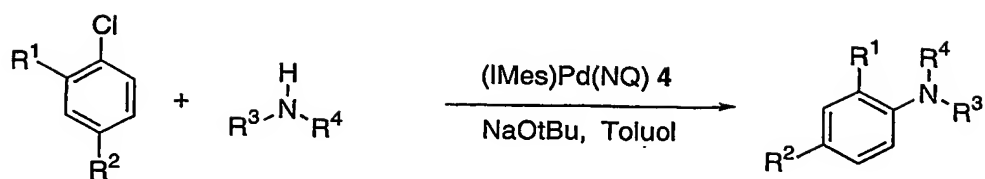
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Temp. (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
45	H	H	Ph	H	120	100	86
46	H	H	Et	Me	120	100	91
47	H	Me	Ph	Ph	120	87	84
48	H	OMe	Ph	H	120	73	61
49	H	CF <sub>3</sub>	Ph	Ph	100	95	89
50	F	H	Et	Me	100	86	72

5

## Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Buchwald-Hartwig-Aminierung:

- 10 In einem Druckrohr (erhältlich z.B. bei Fa. Aldrich) wurden unter einer Argon-Atmosphäre 1 mmol Arylhalogenid, 1.2 mmol Amin, 1.4 mmol Base, eine geeignete Menge an Carben-Pd-Olefin-Katalysator (1 mol%) sowie 100 mg Diethylenglycoldi-*n*-butylether (als interner Standard für die GC-Analytik) zu 5 ml Toluol gegeben. Das Rohr wurde verschlossen und in ein vorgeheiztes Siliconölbad gehängt. Nach 24 h ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen.
- 15 Die Mischung wurde in Ether suspendiert, und die überstehende Lösung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Produkte können durch Destillation oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat-Mischungen) isoliert werden.

## Beispiele 51 bis 56

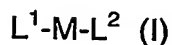


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Temp. (°C)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
51	H	COMe	Ph	H	100	93	81
52	H	H	c-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		120	73	69
53	H	Me	Ph	Me	120	77	74
54	H	OMe	Mesityl	H	120	64	62
55	H	CF <sub>3</sub>	Bu	Bu	100	84	78
56	CN	H	Ph	H	100	100	89

# Patentansprüche

## 1. Übergangsmetallkomplex der Formel (I)

5

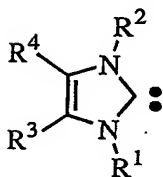


wobei

M für ein Nickel-, Palladium- oder Platinatom ,

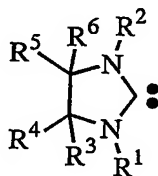
10  $L^1$  für einen Liganden mit mindestens einer elektronenarmen olefinischen Doppelbindung und

$L^2$  für einen monodentaten Carbenliganden der Formel (II) oder (III) steht,



15

(II)



(III)

in denen

die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen Alkylrest, Arylrest oder Heteroarylrest darstellen, die gegebenenfalls substituiert sein können,

20 und die Reste  $R^3$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoff- oder Halogenatom,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-SO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-NH-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-N((C_1-C_8)Alkyl)_2$ ,  $-NHCO-(C_1-C_4)Alkyl$ ,  $-CF_3$ ,  $-COO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CO-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  $-NHCOH$ ,  $-NHCOO-(C_1-C_4)Alkyl$ ,  $-CO-Phenyl$ ,  $-COO-Phenyl$ ,  $-CH=CH-CO_2-(C_1-C_8)Alkyl$ ,  
 25  $-CH=CHCO_2H$ ,  $-PO(Phenyl)_2$ ,  $-PO((C_1-C_8)Alkyl)_2$ , einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, oder einem gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest, oder mindestens zwei der

Reste  $R^3$  bis  $R^6$  gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 4 bis 12gliedrigen Ring bilden.

2. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 1, wobei M für Pd steht

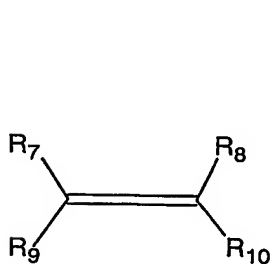
5

3. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 1 oder 2, wobei die elektronenarme olefinische Doppelbindung in  $L^1$  mindestens einen elektronenziehenden Substituenten trägt, ausgewählt aus einer Cyanogruppe, einer Aldehydgruppe, einem Ketylrest, einer Carbonsäuregruppe, einem Carbonsäureesterrest, Carbonsäureamidrest, oder N-substituierten Carbonsäureamidrest.

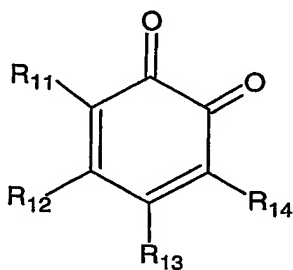
10

4. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 3, wobei  $L^1$  ausgewählt ist aus Verbindungen der Formeln (IV), (V) oder (VI)

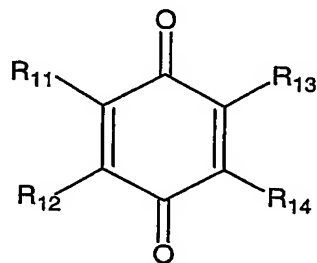
15



(IV)



(V)



(VI)

20 in denen

$R^7$  ausgewählt ist aus  $-CN$ ,  $-COR^{15}$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR^{15}$ ,  $-CONHR^{15}$ , und  $-CONR^{15}R^{16}$ , wobei  $R^{15}$  und  $R^{16}$  unabhängig voneinander einen  $C_1$ - $C_8$  Alkylrest oder  $C_2$ - $C_8$  Alkenylrest darstellen und

$R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem  $C_1$ - $C_8$  Alkylrest, einem  $C_2$ - $C_8$  Alkenylrest, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe,  $-CN$ ,  $-COH$ ,  $-COR^{15}$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR^{15}$ ,  $-CONHR^{15}$ , und  $-CONR^{15}R^{16}$ , wobei  $R^{15}$  und  $R^{16}$  wie vorstehend definiert sind,

25



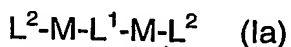
oder zwei geeignete Reste  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

$R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem  $C_1$ - $C_8$  Alkylrest, einem Halogenatom oder -CN, oder jeweils zwei der Substituenten  $R^{11}$  bis  $R^{14}$  einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden.

5. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 4, wobei  $L^1$  ausgewählt ist aus Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylsäure, Methacrylsäureester, Methacrylnitril, Benzochinon, 2-Methyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-p-benzochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon, Naphthochinon, Anthrachinon, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, Maleinsäure, Maleinsäureester, Fumarsäure, Fumarsäureester oder Tetracyanoethen.

6. Übergangsmetallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei  $L^2$  ausgewählt ist aus 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(1-adamantyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(tert-butyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(cyclohexyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(o-tolyl)-imidazolin-yliden, 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-4-methylphenyl)-imidazolin-yliden und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-yliden.

7. Übergangsmetallkomplex der folgenden Struktur (Ia)



wobei  $L^1$ ,  $L^2$  und M unabhängig voneinander wie in Anspruch 1 definiert sind, mit der Maßgabe, dass der verbrückende Reste  $L^1$  so ausgewählt ist, dass er mindestens zwei elektronenarme olefinische Doppelbindungen aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Übergangsmetallkomplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend das in Kontakt bringen des Liganden  $L^2$  mit einem Metallkomplex, der das Fragment  $L^1-M$  enthält.

9. Verwendung eines Übergangsmetallkomplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in der homogenen Katalyse einer organischen Reaktion.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die organische Reaktion ausgewählt ist aus Olefinierungen, Arylierungen, Aminierungen, Carbonylierungen, Cyanierungen, Alkinylierungen von Aryl-X-Verbindungen oder Vinyl-X-Verbindungen, Hydrosilylierungen von Olefinen, Carbonylierungen von Olefinen, Ketonarylierungen, Etherifizierungen und Kreuzkupplungen mit metallorganischen Reagenzien.

10

### **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft neue Monocarbenkomplexe von Nickel, Palladium oder Platin mit elektronenarmen Olefinliganden, ihre Herstellung sowie ihre  
5 Verwendung in der homogenen Katalyse organischer Reaktionen.